

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 3 日
Date of Application:

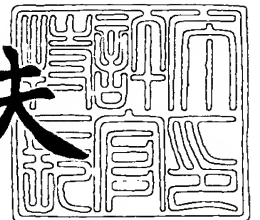
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 8 9 3 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 6 8 9 3 2]

出 願 人 N E C ト ー キ ン 株 式 有 限 公 司
Applicant(s): 財 団 法 人 理 工 学 振 興 会

2 0 0 3 年 8 月 6 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 3 0 5 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 T-9425

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 26/00
H01F 41/24

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 近藤 幸一

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 小野 裕司

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 高畑 興邦

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 千葉 龍矢

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山六丁目 7 番 1 号 エヌイーシー
トーキン株式会社内

【氏名】 ▲吉▼田 栄▲吉▼

【発明者】

【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山二丁目 1 2 番 1 号 東京工業大学内

【氏名】 阿部 正紀

【発明者】**【住所又は居所】** 宮城県仙台市青葉区大手町 1 0 番 1 5 - 3 0 2 号**【氏名】** 山口 正洋**【特許出願人】****【識別番号】** 000134257**【氏名又は名称】** エヌイーシートーキン株式会社**【特許出願人】****【識別番号】** 899000013**【氏名又は名称】** 財団法人 理工学振興会**【代理人】****【識別番号】** 100071272**【弁理士】****【氏名又は名称】** 後藤 洋介**【選任した代理人】****【識別番号】** 100077838**【弁理士】****【氏名又は名称】** 池田 憲保**【選任した代理人】****【識別番号】** 100101959**【弁理士】****【氏名又は名称】** 山本 格介**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 012416**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9702490

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェライト薄膜、その製造方法およびそれを用いた電磁雑音抑制体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁化を有する結晶粒ないしはそれに類する構成要素が規則的に配置されてなるフェライト薄膜であって、前記構成要素が一軸異方性を有するとともに、前記一軸異方性の方向が特定な方向にそろっている事を特徴とするフェライト薄膜。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のフェライト薄膜において、前記構成要素の一軸異方性に起因する磁化容易軸が前記フェライト薄膜の厚さ方向に略平行であることを特徴とするフェライト薄膜。

【請求項 3】 請求項 1 に記載のフェライト薄膜において、前記構成要素の一軸異方性に起因する磁化容易軸が前記フェライト薄膜の面内方向に略平行であることを特徴とするフェライト薄膜。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 の内のいずれか一つに記載のフェライト薄膜において、前記フェライト薄膜が、Ni、Zn、Fe、O を含有する事を特徴とするフェライト薄膜。

【請求項 5】 請求項 4 に記載のフェライト薄膜において、前記フェライト薄膜が更に Co を含有し、その含有量がモル比で $Co / (Fe + Ni + Zn + Co)$ の値が $0/3$ 以上 $0.3/3$ 以下である事を特徴とするフェライト薄膜。

【請求項 6】 請求項 5 記載のフェライト薄膜であって、Co イオンの特異的分布に起因する誘導磁気異方性により、前記フェライト薄膜の磁化容易軸がその厚さ方向または面内方向に略平行であることを特徴とするフェライト薄膜。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 の内のいずれか一つに記載のフェライト薄膜を、磁界の存在下で成膜することを特徴とするフェライト薄膜の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 6 の内のいずれか一つに記載のフェライト薄膜を製造する方法であって、少なくとも第一鉄イオンを含む反応液を基体に接触させる工程と、反応液を基体から除去する工程と、少なくとも酸化剤を含んだ酸化液を基体に接触させる工程、前記反応液および酸化液のうち当該フェライト膜生

成に寄与しない残分を基板から除去する工程とを備えていることを特徴とするフェライト薄膜の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 6 の内のいずれか一つに記載のフェライト薄膜の製造方法であって、反応液、及び酸化液を基体から除去する際、重力、遠心力等によって反応液、酸化液に付与される流動性によることを特徴とするフェライト薄膜の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1 乃至 6 の内のいずれか一つに記載のフェライト薄膜からなる事を特徴とする電磁雑音抑制体。

【請求項 11】 請求項 1 乃至 6 の内のいずれか一つに記載のフェライト薄膜が、支持体上に形成されてなる事を特徴とする電磁雑音抑制体。

【請求項 12】 請求項 1 乃至 6 の内のいずれか一つに記載のフェライト薄膜が、電子配線基板上に直接成膜されてなる事を特徴とする電磁雑音抑制体。

【請求項 13】 請求項 1 乃至 6 の内のいずれか一つに記載のフェライト薄膜が、半導体集積ウェハの少なくとも一方の面に直接成膜されてなる事を特徴とする電磁雑音抑制体。

【請求項 14】 請求項 10 乃至 13 の内のいずれか一つに記載の電磁雑音抑制体を構成するフェライト膜を電磁雑音抑制の対象となる高周波電流又は伝導雑音の進行方向に対して、磁化容易軸を略平行に配置することを特徴とする電磁雑音の抑制方法。

【請求項 15】 請求項 7 に記載のフェライト薄膜の製造方法において、少なくとも第一鉄イオンを含む反応液を基体に接触させる工程と、反応液を基体から除去する工程と、少なくとも酸化剤を含んだ酸化液を基体に接触させる工程、前記反応液および酸化液のうち当該フェライト膜生成に寄与しない残分を基板から除去する工程とを備えていることを特徴とするフェライト薄膜の製造方法。

【請求項 16】 請求項 7 又は 15 に記載のフェライト薄膜の製造方法であって、反応液、及び酸化液を基体から除去する際、重力、遠心力等によって反応液、酸化液に付与される流動性によることを特徴とするフェライト薄膜の製造方法。

【請求項 17】 請求項 7, 15, 及び 16 のいずれか一つに記載のフェラ

イト薄膜の製造方法によって得られたフェライトからなる事を特徴とする電磁雑音抑制体。

【請求項 18】 請求項 17 記載の電磁雑音抑制体において、前記フェライト薄膜が、支持体上に形成されてなる事を特徴とする電磁雑音抑制体。

【請求項 19】 請求項 17 又は 18 に記載の電磁雑音抑制体において、前記フェライト薄膜が、電子配線基板上に直接成膜されてなる事を特徴とする電磁雑音抑制体。

【請求項 20】 請求項 17 乃至 18 の内のいずれか一つに記載の電磁雑音抑制体において、前記フェライト薄膜が、半導体集積ウェハーの少なくとも一方の面に直接成膜されてなる事を特徴とする電磁雑音抑制体。

【請求項 21】 請求項 17 乃至 20 の内のいずれか一つに記載の電磁雑音抑制体を構成するフェライト膜を電磁雑音抑制の対象となる高周波電流又は伝導雑音の進行方向に対して、磁化容易軸を略平行に配置することを特徴とする電磁雑音の抑制方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インダクタンス素子、インピーダンス素子、磁気ヘッド、マイクロ波素子、磁歪素子、及び高周波領域において不要電磁波の干渉によって生じる電磁障害を抑制するために用いられる電磁干渉抑制体などの高周波磁気デバイスに特に利用価値の高いスピネル型フェライト膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

フェライトメッキとは、例えば、特許文献 1 に示されているように、固体表面に、金属イオンとして少なくとも第 1 鉄イオンを含む水溶液を接触させ、固体表面に FeOH^+ またはこれと他の水酸化金属イオンを吸着させ、続いて吸着した FeOH^+ を酸化させることにより FeOH^{2+} を得、これが水溶液中の水酸化金属イオンとの間でフェライト結晶化反応を起こし、これによって固体表面にフェライト膜を形成することをいう。

【0003】

従来、この技術を基にフェライト膜の均質化、反応速度の向上を図ったもの（例えば、特許文献2、参照）、固体表面に界面活性を付与して種々の固体にフェライト膜を形成しようとするもの（例えば、特許文献3参照）、フェライト膜の形成速度の向上に関するもの（例えば、特許文献4、特許文献5、及び特許文献6、参照）がある。

【0004】

フェライトメッキは、膜を形成しようとする固体が前述した水溶液に対して耐性があれば何でも良い。更に、水溶液を介した反応であるため、温度が常温～水溶液の沸点以下である比較的低温でスピネル型フェライト膜を形成できるという特徴がある。そのため、他のフェライト膜作成技術に比べて、固体の限定範囲が小さい。

【0005】

また、フェライト薄膜の磁気特性の向上に着目したものとして、例えば、特許文献7では、磁場中でフェライトめっきを行うことで軟磁気特性を向上させる方法を示している。

【0006】

一方、特許文献8では、磁場中でフェライトめっきを行うことで一軸異方性膜が得られることを示している。

【0007】

また、フェライトの組成に着目して磁気特性を向上させるものとしては、例えば、特許文献9による例がある。この特許文献9によれば、膜中の重量比 $\text{Co}/\text{Fe} = 0.001 \sim 0.3$ で優れた磁気特性が得られると記載されている。

【0008】

例えば、上記特許文献6によれば、少なくとも第一鉄イオンを含む反応液を基体に接触させる後、次に少なくとも酸化剤を含んだ溶液を基体に接触させることを繰り返して、基体表面にフェライト膜を形成することが提案され、それによってフェライト膜の堆積速度が向上するとされている。しかし、特許文献9には、少なくとも第一鉄イオンを含む反応液、及び少なくとも酸化剤を含んだ溶液を除

去する工程については明示されていない。

【0 0 0 9】

【特許文献 1】

特許第 1 4 7 5 8 9 1 号公報

【0 0 1 0】

【特許文献 2】

特許第 1 8 6 8 7 3 0 号公報

【0 0 1 1】

【特許文献 3】

特開昭 6 1 - 0 3 0 6 7 4 号公報

【0 0 1 2】

【特許文献 4】

特許第 1 7 7 4 8 6 4 号公報

【0 0 1 3】

【特許文献 5】

特許第 1 9 7 9 2 9 5 号公報

【0 0 1 4】

【特許文献 6】

特開平 0 2 - 1 1 6 6 3 1 号公報

【0 0 1 5】

【特許文献 7】

特許第 2 6 6 8 9 9 8 号公報

【0 0 1 6】

【特許文献 8】

特開平 3 - 3 8 0 0 6 号公報

【0 0 1 7】

【特許文献 9】

特開昭 6 0 - 2 0 2 5 2 2 号公報

【0 0 1 8】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、インダクタンス素子、インピーダンス素子、磁気ヘッド、マイクロ波素子、磁歪素子、及び高周波領域における電磁干渉抑制体等への応用という観点からみると軟磁気特性が不十分であり、そのため、各種電子部品等への応用、あるいは適用等に関して大きな課題があった。その解決のためには、具体的には膜の一軸磁気異方性化と膜の化学組成の最適化、および膜の均質化が重要なポイントとなる。

【0019】

一般的な、フェライトめっき法（例えば、特許文献1）によって作製される膜は磁気的方向性を持ってない（等方性）ため、例えばフェライト膜の構成要素が一軸異方性を有し、その透磁率をAと仮定すると、膜全体の透磁率は $A/2$ となってしまうためフェライト膜本来の軟磁気特性上の優れたポテンシャルを十分に引き出せていなかった。

【0020】

また、磁気特性の向上に着目した、例えば、上記特許文献8においては、その具体的な説明である実施例中に「めっき液を別々に供給してもよい」との表記はあるものの特許文献8の実施例ではいずれも複数のめっき液をフェライト結晶化の前に混合してから基体に供給する方法を採用している。そのため、固体表面以外で副次的に形成されたフェライトの微粒子が結晶の成長を阻害することにより、また固体表面に吸着する $FeOH^+$ の不均一性によって、均質な結晶の集合体であるフェライト膜を得ることが困難であると推定される。

【0021】

また、前述した特許文献9によれば、組成と磁気特性との関係に着目しているが、用途は磁気記録媒体であり、高保磁力化や高残留磁束密度化を狙った発明であり、インダクタンス素子、インピーダンス素子、磁気ヘッド、マイクロ波素子、磁歪素子、高周波磁気デバイス等に用いられるフェライト膜に関するものではない。

【0022】

また、前述したように、これまで膜の生成速度の向上に対して種々の改善が提

案されているが、工業的な生産性という観点からみるとまだ不十分であり、そのため、各種電子部品等への応用、あるいは適用等に関して大きな課題があった。

【0023】

そこで、本発明の技術的課題は、フェライトメッキ法によって形成されフェライト膜において、懸かる従来の欠点を解消し、生成速度を向上して工業的な生産性を増し、一軸異方性を有する極めて均質で透磁率の大きなフェライト薄膜とその製造方法とそれを用いた電磁雑音抑制体と、その製造方法とを提供することにある。

【0024】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、種々検討の結果、フェライト膜の製造方法を少なくとも第1鉄イオンを含む反応液を基体に接触させる工程と、少なくとも酸化剤を含んだ酸化液を基板に接触させる工程と、前記反応液、酸化液のうちフェライト膜精製に寄与しない残分を基体から除去する工程とすることによって、生成速度を向上して工業的な生産性を増し、膜を構成する構成要素（結晶粒）が規則的に配置されるフェライト薄膜を得、さらに一軸異方性を有する前記構成要素の異方性の方向を特定な方向にそろえることによって膜全体として薄膜の厚さ方向に略平行または薄膜の面内方向に略平行である一軸異方性を有する極めて均質なフェライト薄膜が得られることを見出した。また、前記フェライト薄膜はNi、Zn、Fe、Oを含有するが、更にCoを含有する事により、軟磁気特性がさらに向上することを見出した。また、例えば反応液と酸化液を基体表面に磁場中で接触させることにより、前記構成要素の異方性の方向を特定な方向にそろえ、全体として一軸異方性を有するフェライト薄膜が得られることを見出した。

【0025】

また、フェライトメッキ膜を単体で、または支持体上に形成することで電磁雑音抑制体となること、更にフェライトメッキ膜を電子配線基板上または半導体集積ウェハの少なくとも一方の面に直接成膜することで電磁雑音抑制体を実現できることを見出した。更に、電磁雑音抑制体を構成するフェライト膜が、電磁雑音抑制の対象となる高周波電流（伝導雑音）の進行方向に対して、磁化容易軸を

略平行に配置される事を特徴とする電磁雑音の抑制方法を見出した。

【0026】

即ち、本発明によれば、磁化を有する構成要素（結晶粒ないしはそれに類する構成要素）が規則的に配置されてなるフェライト薄膜であって、前記構成要素が一軸異方性を有するとともに、前記一軸異方性の方向が特定な方向にそろっている事を特徴とするフェライト薄膜が得られる。

【0027】

ここで、本発明において、膜を構成する要素、例えば、結晶粒が規則的に配置されてなるフェライト薄膜とは、後に説明する図1（a）に示される柱状、図1（b）に示される粒状、あるいは、図1（b）に示される層状の結晶粒ないしそれに類する構成要素が膜内で非常に均一に分布しているフェライト薄膜を呼ぶ。

【0028】

また、本発明によれば、前記構成要素の一軸異方性に起因する磁化容易軸が前記フェライト薄膜の厚さ方向に略平行であることを特徴とする前記フェライト薄膜が得られる。

【0029】

また、本発明によれば、前記構成要素の一軸異方性に起因する磁化容易軸が前記フェライト薄膜の面内方向に略平行であることを特徴とする前記フェライト薄膜が得られる。

【0030】

また、本発明によれば、前記フェライト薄膜が、Ni、Zn、Fe、Oを含有する事を特徴とする前記いずれか一つのフェライト薄膜が得られる。

【0031】

また、本発明によれば、前記フェライト薄膜が更にCoを含有し、その含有量がモル比で $Co / (Fe + Ni + Zn + Co)$ の値が $0/3$ 以上 $0.3/3$ 以下である事を特徴とする前記フェライト薄膜が得られる。

【0032】

また、本発明によれば、前記フェライト薄膜であって、Coイオンの特異的分布に起因する誘導磁気異方性により、前記フェライト薄膜の磁化容易軸がその厚

さ方向または面内方向に略平行であることを特徴とするフェライト薄膜が得られる。

【0033】

また、本発明によれば、前記いずれか一つのフェライト薄膜を、磁界の存在下で成膜することを特徴とするフェライト薄膜の製造方法が得られる。

【0034】

また、本発明によれば、前記いずれか一つのフェライト薄膜を製造する方法であって、少なくとも第1鉄イオンを含む反応液を基体に接触させる工程と、少なくとも酸化剤を含んだ酸化液を基板に接触させる工程と、前記反応液、酸化液のうちフェライト膜精製に寄与しない残分を基体から除去する工程とを備えていることを特徴とするフェライト薄膜の製造方法が得られる。

【0035】

また、本発明によれば、前記いずれか一つのフェライト薄膜の製造方法であって、反応液、及び酸化液を基体から除去する際、重力、遠心力等によって反応液、酸化液に付与される流動性によることを特徴とする前記フェライト薄膜の製造方法が得られる。

【0036】

また、本発明によれば、前記いずれか一つのフェライト薄膜からなる事の特徴とする電磁雑音抑制体が得られる。

【0037】

また、本発明によれば、前記いずれか一つのフェライト薄膜が、支持体上に形成されてなる事の特徴とする電磁雑音抑制体が得られる。

【0038】

また、本発明によれば、前記いずれか一つのフェライト薄膜が、電子配線基板上に直接成膜されてなる事の特徴とする電磁雑音抑制体が得られる。

【0039】

また、本発明によれば、前記いずれか一つのフェライト薄膜が、半導体集積ウェハの少なくとも一方の面に直接成膜されてなる事の特徴とする電磁雑音抑制体が得られる。

【0040】

また、本発明によれば、前記いずれか一つの電磁雑音抑制体を構成するフェライト膜を電磁雑音抑制の対象となる高周波電流又は伝導雑音の進行方向に対して、磁化容易軸を略平行に配置することを特徴とする電磁雑音の抑制方法が得られる。

【0041】

また、本発明によれば、前記フェライト薄膜の製造方法において、少なくとも第1鉄イオンを含む反応液を基体に接触させる工程と、少なくとも酸化剤を含んだ酸化液を基板に接触させる工程と、前記反応液、酸化液のうちフェライト膜精製に寄与しない残分を基体から除去する工程とを備えていることを特徴とするフェライト薄膜の製造方法が得られる。

【0042】

また、本発明によれば、前記いずれかのフェライト薄膜の製造方法であって、反応液、及び酸化液を基体から除去する際、重力、遠心力等によって反応液、酸化液に付与される流動性によることを特徴とするフェライト薄膜の製造方法が得られる。

【0043】

また、本発明によれば、前記いずれか一つのフェライト薄膜の製造方法によって得られたフェライトからなる事を特徴とする電磁雑音抑制体 that 得られる。

【0044】

また、本発明によれば、前記電磁雑音抑制体において、前記フェライト薄膜が、支持体上に形成されてなる事を特徴とする電磁雑音抑制体 that 得られる。

【0045】

また、本発明によれば、前記いずれかの電磁雑音抑制体において、前記フェライト薄膜が、電子配線基板上に直接成膜されてなる事を特徴とする電磁雑音抑制体 that 得られる。

【0046】

また、本発明によれば、前記いずれか一つの電磁雑音抑制体において、前記フェライト薄膜が、半導体集積ウェハの少なくとも一方の面に直接成膜されてな

る事を特徴とする電磁雑音抑制体が得られる。

【0 0 4 7】

また、本発明によれば、前記いずれか一つの電磁雑音抑制体を構成するフェライト膜を電磁雑音抑制の対象となる高周波電流又は伝導雑音の進行方向に対して、磁化容易軸を略平行に配置することを特徴とする電磁雑音の抑制方法が得られる。

【0 0 4 8】

【発明の実施の形態】

まず、本発明をさらに、具体的に説明する。

【0 0 4 9】

図1は本発明に係るフェライト膜を示す模式図であり、(a)は柱状の結晶粒、(b)は粒状の結晶粒、(c)は層状の結晶粒を示している。図1(a)に示すように、フェライト薄膜は、膜を構成する柱状の結晶粒ないしそれに類する構成要素が、膜内で非常に均一に分布している。また、図1(b)においては、フェライト薄膜は、膜を構成する粒状の結晶粒ないしそれに類する構成要素が、膜内で非常に均一に分布している。さらに、図1(c)においては、フェライト薄膜は、膜を構成する層状の結晶粒ないしそれに類する構成要素が、膜内で非常に均一に分布している。

【0 0 5 0】

本発明においては、フェライト膜を構成する構成要素（結晶粒ないしはそれに類する構成要素）が規則的に配置されてなるフェライト薄膜を得、さらに一軸異方性を有する前記構成要素の異方性の方向を特定な方向にそろえることによって膜全体として薄膜の厚さ方向に略平行、または薄膜の面内方向に略平行である一軸異方性を有する極めて均質なフェライト薄膜が得られ、また前記フェライト薄膜はNi、Zn、Fe、Oを含有するが、更にCoを含有する事により軟磁気特性を向上させることができるものである。

【0 0 5 1】

ここで、本発明に係わるフェライト膜中に含まれるCo量はモル比で $Co / (Fe + Ni + Zn + Co)$ の値が $0 / 3$ 以上 $0.3 / 3$ 以下であり、 $0.01 /$

3～0.1/3程度が最も好ましい。

【0052】

また、本発明においては、得られる膜全体の磁化容易軸がフェライト薄膜の厚さ方向に略平行な薄膜は、膜の面内方向がすべて磁化困難軸となるため、膜本来の軟磁気特性上の優れたポテンシャルを十分に引き出せ、しかも膜面内のいずれの向きでも値が同じである高い透磁率が得られる。

【0053】

また、本発明により得られる膜全体の磁化容易軸がフェライト薄膜の面内方向に略平行な薄膜は、容易軸と垂直な方向で膜本来の軟磁気特性上の優れたポテンシャルを十分に引き出せ、高い透磁率を得ることができる。

【0054】

また、本発明においては、フェライト膜の製造方法を少なくとも第1鉄イオンを含む反応液を基体に接触させる工程と、少なくとも酸化剤を含んだ酸化液を基板に接触させる工程と、前記反応液、酸化液のうちフェライト膜精製に寄与しない残分を基体から除去する工程と、さらに反応液と酸化液を基体表面に磁場中で接触させる工程とを備えることによって、生成速度を向上して工業的な生産性を増し、膜を構成する構成要素（結晶粒）が規則的に配置され、一軸異方性を有する極めて均質なフェライト薄膜を得るものである。

【0055】

本発明が得られた原因は以下の通りと考えられる。フェライトメッキによるフェライト膜は、前述のように固体表面を基点とした結晶成長によって形成される。その際、フェライト膜は、一軸異方性を有する構成要素（結晶粒ないしはそれに類する構成要素）が規則的に配置されてなるフェライト薄膜であり、上記特許文献1に記載された従来技術で前記の等方性膜しか得られなかった原因は前記構成要素の一軸異方性を与える結晶的な方位がランダムであるためであると考えられる。本発明に依れば、例えば反応液と酸化液を基体表面に磁場中で接触させることによって、個々が一軸異方性を有する前記構成要素の異方性の方向が特定の方向に（誘導されて）揃い、膜全体として一軸異方性を有する膜が得られると考えられる。

【0056】

本発明における反応液、酸化液を除去する工程が、フェライトメッキ膜の生成速度を向上し、かつ均質な柱状結晶とすることの原因の詳細は明らかとなっていない。

【0057】

しかし、反応液、酸化液を除去する工程が、固体表面以外での副次的なフェライト微粒子の形成を抑制し、また固体表面に均一に FeOH^+ を吸着させるものと考えられる。

【0058】

また、前述したように、特許文献7では磁場中でフェライトめっきを行うことで軟磁気特性を向上させる方法を示しており、上記特許文献8では磁場中でフェライトめっきを行うことで一軸異方性膜が得られることを示している。

【0059】

しかし、その実施例中に「めっき液を別々に供給してもよい」との表記はあるものの実施例ではいずれも複数のめっき液をフェライト結晶化の前に混合してから基体に供給する方法を採用している。そのため、固体表面以外で副次的に形成されたフェライトの微粒子が結晶の成長を阻害することにより、また固体表面に吸着する FeOH^+ の不均一性によって、均質な結晶の集合体であるフェライト膜を得ることが困難であると推定される。

【0060】

また、前述したように、特許文献9によれば、膜中の重量比 $\text{Co}/\text{Fe} = 0.001 \sim 0.3$ で優れた磁気特性が得られると記載されているが、用途は磁気記録媒体であり、高保磁力化や高残留磁束密度化を狙った発明であり、本発明とは用途と方向性が明らかに異なる。

【0061】

また、上記特許文献6によれば、少なくとも第一鉄イオンを含む反応液を基体に接触させる後、次に少なくとも酸化剤を含んだ溶液を基体に接触させることを繰り返して、基体表面にフェライト膜を形成することが提案され、それによってフェライト膜の堆積速度が向上するとされている。

【0062】

しかし、特許文献9には、少なくとも第一鉄イオンを含む反応液、及び少なくとも酸化剤を含んだ溶液を除去する工程については明示されていない。

【0063】

本発明者等の検討によれば、この少なくとも第一鉄イオンを含む反応液、及び少なくとも酸化剤を含んだ溶液を除去する工程が、フェライトメッキ膜の生成速度を向上し、かつ均質な結晶とすることに対して極めて重要、不可欠である。

【0064】

また、本発明によるフェライトメッキ膜は高周波帯域における優れた磁気損失特性により、単体または支持体上に形成することで電磁雑音抑制体として使用でき、更にフェライトメッキ膜を電子配線基板上または半導体集積ウェハの少なくとも一方の面に直接成膜することにより、電磁雑音抑制体を兼ね備えた電子配線基板または半導体集積ウェハを実現することができる。更に、電磁雑音抑制体を構成するフェライト膜が、電磁雑音抑制の対象となる高周波電流（伝導雑音）の進行方向に対して、磁化容易軸を略平行に配置することで、より効果的な電磁雑音の抑制方法を得ることができるものである。

【0065】

それでは、本発明の実施の形態について具体的に説明する。

【0066】

図2は、本発明の実施の形態によるフェライト薄膜の製造するための装置構成を示す概略正面図、図3は図2の装置を基体に垂直方向から眺めた図である。

【0067】

図2及び図3を参照すると、回転台9の上には、フェライト膜を形成する基体6が磁石5によって挟み込まれて設置されている。この磁石5は、基体6に磁界を印加するために設けられている。この基体6の上方には、メッキ液を基体6に吹き付けるためのノズル3、4が夫々配置され、このノズル3、4は夫々のメッキ液を貯蔵するためのタンクに連絡している。前述したメッキ工程における反応液、酸化液の除去を効率よく行うために必要な液は幾つかに分けて準備する方が良い。

【0068】

なお、図2の例においては、メッキに必要な液を二つに分けた場合を示している。タンク7、8に貯蔵された溶液は、ノズル3、4を介して基体6に供給される。その際、例えば、ノズル3を介して基体6に溶液が供給された後、供給された溶液が回転による遠心力で除去され、ノズル4を介して基体6に供給された溶液が、回転による遠心力で除去されることを繰り返す。

【0069】

図4は本発明の第2の実施の形態によるメッキ装置の構成を示す概略平面図、図5は図4の装置を基体に垂直方向から眺めた図である。図4及び図5においては、メッキ装置においては、反応液、及び酸化液を基体から除去する際、重力によって反応液、酸化液に付与される流動性による場合が示されている。

【0070】

図4及び図5においても、図2及び図3で述べたものと、同様にタンク7、8に貯蔵された溶液は、ノズル3、4を介して傾斜台8に設置された基体6に供給される。その際、例えば、ノズル3を介して基体6に溶液が供給された後、重力によって溶液に付与される流動性によって供給された溶液が除去され、ノズル4を介して基体6に溶液が供給された後、重力によって溶液に付与される流動性によって供給された溶液が除去されることを繰り返す。

【0071】

その際、磁石5は、基体6に磁界を印加する役割を担う。

【0072】

尚、本実施の形態では、印加される磁界は溶液が除去される方向と平行であるが、印加される磁界は溶液が除去される方向に関わらずあらゆる方向でも構わない。

【0073】

また、本発明においては、一方の溶液が供給された後供給された溶液が除去され、他方の溶液が供給された後供給された溶液が除去される工程の繰り返しの例を示したが、2つの溶液は動じに供給されても良い。

【0074】

次に、本発明のフェライト薄膜の製造の具体例について説明する。

【0075】

(例1)

図2及び図3を参照すると、回転台9の上に、基体6としてプラズマ処理により親水化処理をしたガラス板を設置し150rpmで回転させながら脱酸素イオン交換水を供給しながら90℃まで加熱した。このとき、基体6の表面には膜面に略平行に約500eの磁界がかかっていることを確認した。ついで、装置内にN₂ガスを導入し脱酸素雰囲気を形成した。反応液は2種類準備した。脱酸素イオン交換水中にFeCl₂・4H₂O、NiCl₂・6H₂O、ZnCl₂、CoCl₂・6H₂Oをそれぞれ3.3, 1.3, 0.03, 0.1 g/L溶かしたものを反応液Aとした。脱酸素イオン交換水中にFeCl₂・4H₂O、NiCl₂・6H₂O、ZnCl₂をそれぞれ3.3, 1.3, 0.03 g/L溶かしたものを反応液Bとした。前記反応液A、Bのいずれかと脱酸素イオン交換水中にNaNO₂とCH₃COONH₄をそれぞれ0.3, 5.0 g/L溶かした酸化液をノズルによりそれぞれ30ml/minの流量で約30分供給した。その後、取り出したガラス基板の板上には反応液A、Bいずれを用いた場合にも黒色鏡面膜が形成されており、反応液Aを用いた場合はNi, Zn, Fe, Co, O、反応液Bを用いた場合はNi, Zn, Fe, Oからなるフェライトであることを確認した。反応液Aを用いた場合のフェライト膜に含まれるCo量はモル比でCo/(Fe+Ni+Zn+Co)の値が0.03/3だった。作製したフェライト膜の磁気特性を測定したところ、反応液A、反応液Bいずれの反応液を用いた場合も磁場方向に平行な方向の磁化曲線は磁化容易方向である形状であった。また、反応液A、反応液Bいずれの反応液を用いた場合も磁場に垂直な方向の磁化曲線は磁化困難方向のヒステリシスループを描き、特定の方向に磁化容易方向を有する一軸異方性のフェライト膜であった。ただし、反応液Aを用いた膜の方が磁化困難方向と磁化容易方向のヒステリシスループの形状の違いが顕著であった。

【0076】

得られた膜の(磁化困難軸方向の)透磁率の実部(μ')と虚部(μ'')を測

定して以下の表 1 に示す結果が得られた。

【0077】

【表 1】

周波数	20MHz		500MHz		1500MHz	
	μ'	μ''	μ'	μ''	μ'	μ''
反応液 A	120	2	85	70	20	95
反応液 B	80	2	35	60	10	35

【0078】

いずれの膜も優れた軟磁気特性を示しているが、反応液 A を用いた方が μ' の値が高く、かつ μ'' も非常に広い周波数範囲で高い値を保ち優れた特性を示した。

【0079】

(比較例 1)

比較のため図 2、及び図 3 に示す様な装置の磁石 4 を取り外して、上記本発明の例 1 と同じ条件で製膜した。その後、取り出したガラス基板の板上には反応液 A、B いずれを用いた場合にも黒色鏡面膜が形成されており、反応液 A を用いた場合は Ni, Zn, Fe, Co, O、反応液 B を用いた場合は Ni, Zn, Fe, O からなるフェライトであることを確認した。反応液 A を用いた場合のフェライト膜中に含まれる Co 量はモル比で $Co / (Fe + Ni + Zn + Co)$ の値が $0.03 / 3$ だった。作製したフェライト膜の磁気特性を測定したところ、反応液 A、反応液 B いずれの反応液を用いた場合も膜面内方向で磁氣的に等方的であった。得られた膜の透磁率の実部 (μ') と虚部 (μ'') を測定して以下の表 2 に示す結果が得られた。

【0080】

【表 2】

周波数	20MHz		500MHz		1500MHz	
	μ'	μ''	μ'	μ''	μ'	μ''
反応液 A	100	2	70	60	15	75
反応液 B	75	2	30	55	10	30

【0081】

すなわち、比較例 1 において得られたような一軸異方性が等方的に分散してい

る膜あるいは、構成要素が等方的と考えられる膜は、上記本発明の例 1 において得られたような個々が一軸異方性を有する構成要素の異方性の方向が特定の方向に揃い、膜全体として一軸異方性を有する膜に比べて小さい透磁率を示している。

【0082】

(例 2)

図 4 及び図 5 を参照すると、傾斜台 8 の上にプラズマ処理により親水化処理をしたガラス板を設置し脱酸素イオン交換水を供給しながら 90℃まで加熱した。ついで、装置内に N₂ ガスを導入し脱酸素雰囲気を形成した。反応液と酸化液は、本発明の例 1 と同じものを準備した。反応液、酸化液の流量を 30 ml/min に調整後、反応液 A、B のいずれかをノズルより 0.5 s 供給した後、重力によって反応液に付与される流動性によって反応液を除去し、酸化液をノズルより 0.5 s 供給した後、重力によって反応液に付与される流動性によって反応液を除去することを 1 サイクルとして、2000 サイクル繰り返した。その後、取り出したガラス基板の板上には反応液 A、B いずれを用いた場合にも黒色鏡面膜が形成されており、反応液 A を用いた場合は Ni, Zn, Fe, Co, O、反応液 B を用いた場合は Ni, Zn, Fe, O からなるフェライトであることを確認した。反応液 A を用いた場合のフェライト膜中に含まれる Co 量はモル比で $Co / (Fe + Ni + Zn + Co)$ の値が 0.03/3 だった。作製したフェライト膜の磁気特性を測定したところ、反応液 A、反応液 B いずれの反応液を用いた場合も磁場方向に平行な方向の磁化曲線は磁化容易方向である形状であった。

【0083】

また、反応液 A、反応液 B いずれの反応液を用いた場合も磁場に垂直な方向の磁化曲線は磁化困難方向のヒステリシスループを描き、特定の方向に磁化容易方向を有する一軸異方性のフェライト膜であった。ただし、反応液 A を用いた膜の方が磁化困難方向と磁化容易方向のヒステリシスループの形状の違いが顕著であった。

【0084】

得られた膜の磁化困難軸方向の透磁率の実部 (μ') と虚部 (μ'') を測定し

て以下の表 3 の結果が得られた。

【0085】

【表 3】

周波数	20MHz		500MHz		1500MHz	
	μ'	μ''	μ'	μ''	μ'	μ''
反応液 A	115	2	85	70	20	90
反応液 B	75	2	30	55	10	35

【0086】

上記表 3 に示すように、いずれの膜も優れた軟磁気特性を示しているが、反応液 A を用いた方が μ' の値が高く、かつ μ'' も非常に広い周波数範囲で高い値を保ち優れた特性を示した。

【0087】

以上述べた本発明の例 1 及び例 2 において、反応液、酸化液の除去は遠心力または基体の傾斜により付与したが、反応液、酸化液が均一に除去できるのであれば、不活性ガス、もしくは酸素を含有した不活性ガスを供給する等によって付与される流動性によって行っても構わない。

【0088】

また、本発明の例 1 及び例 2 において、膜の構成要素（結晶粒）の異方性の方向を特定な方向にそろえる手段として磁界を用いたが、たとえば基体に用いる物質の結晶配向性や表面粗さの最適化など、その他の手段を用いても構わない。

【0089】

(例 3)

図 6 は本発明により得られたフェライト薄膜の電磁雑音抑制効果を評価するための装置構成例を示す図である。図 6 に示すように、フェライト薄膜形成時の基体 12 および伝送線路として用いたマイクロストリップライン (MSL) であり、厚さ 1.6 mm、80 mm 角のガラスエポキシ基板の表面中央部に幅約 3 mm の中心導体を全幅 80 mm に渡って形成し、裏面はグラウンド導体をなし、その特性インピーダンスは 50 Ω である。

【0090】

さらに、MSL 表面には、略全面に渡り本発明の例 1 において反応液 B により

得られたフェライト薄膜 14 を直接形成してある。ここで、フェライト薄膜 14 はその磁化容易軸方向を M S L の線路方向に一致させてある。

【0091】

測定は M S L 12 の両端を、同軸ケーブル 15 を介してネットワークアナライザ 13 に接続し、M S L 単体での伝送特性を基準に M S L 上に試料を配置した場合の伝送特性を求めた。

【0092】

図 7 は得られた伝送特性を示す図で、図 7 (a) は反射特性 (S_{11})、図 7 (b) は透過特性 (ΔS_{21}) を夫々示している。図 7 (a) に示すように、反射特性 (S_{11}) は、フェライト薄膜試料を大面積に形成したにもかかわらず十分に低い値であり、例えば実際の電子回路に用いても伝送信号に悪影響を及ぼすことは無いレベルだと考えられる。

【0093】

また、図 7 (b) に示すように、透過特性 (ΔS_{21}) は、高周波側での大きな減衰が確認できる。これら図 7 (a) 及び図 7 (b) に示す結果より、本発明によるフェライト薄膜を伝送線路に形成することで、電子機器内で生じる高周波のノイズを減衰させる電磁雑音抑制体として有効であることがわかる。さらにこの特性は薄膜試料の面積、膜厚やその組成を変えることで所望の特性に調整することが可能である。

【0094】

【発明の効果】

以上の説明のように、本発明によれば、膜を構成する構成要素（結晶粒）が規則的に配置されてなるフェライト薄膜を得、さらに一軸異方性を有する前記構成要素の異方性の方向を特定な方向にそろえることによって膜全体として薄膜の厚さ方向に略平行または薄膜の面内方向に略平行である一軸異方性を有する極めて均質なフェライト薄膜が得られ、また前記フェライト薄膜は N i、Z n、F e、O を含有するが、更に C o を含有する事により軟磁気特性を向上させることができる。

【0095】

また、本発明によれば、フェライト膜の製造方法を少なくとも第1鉄イオンを含む反応液を基体に接触させる工程と、少なくとも酸化剤を含んだ酸化液を基板に接触させる工程と、前記反応液、酸化液のうちフェライト膜精製に寄与しない残分を基体から除去する工程と、さらに反応液と酸化液を基体表面に磁場中で接触させる工程とを備えることによって、生成速度を向上して工業的な生産性を増し、膜を構成する構成要素（結晶粒ないしはそれに類する構成要素）が規則的に配置され、一軸異方性を有する極めて均質なフェライト薄膜およびその製造方法が得られ、工業的な利用価値は大である。

【0096】

また、本発明によるフェライトメッキ膜を単体または支持体上に形成することで、あるいは、電子配線基板上または半導体集積ウェハの少なくとも一方の面に直接成膜することで電磁雑音抑制体が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係るフェライト膜を示す模式図であり、（a）は柱状の結晶粒、（b）は粒状の結晶粒、（c）は層状の結晶粒を示している。

【図2】

本発明の第1の実施の形態に用いたメッキ装置の概略正面図である。

【図3】

図1の装置を基体に垂直な方向から見たときの配置図である。

【図4】

本発明の第2の実施の形態によるメッキ装置の概略図である。

【図5】

図4の装置を基体に垂直な方向から見たときの配置図である。

【図6】

本発明により得られたフェライト薄膜の電磁雑音抑制効果の評価系の概略図である。

【図7】

本発明により得られたフェライト薄膜の電磁雑音抑制効果の評価例を示す図で

, (a) は反射特性 (S_{11})、図 7 (b) は透過特性 (ΔS_{21}) を夫々示している。

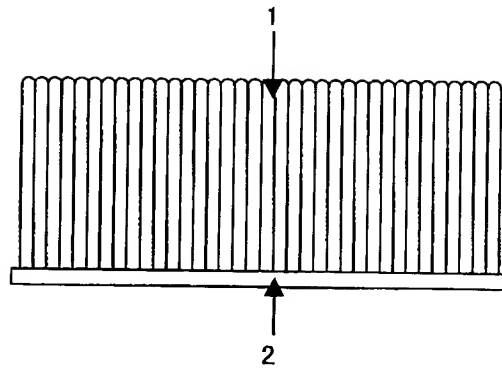
【符号の説明】

- 1 膜を構成する構成要素
- 2 基体
- 3, 4 ノズル
- 5 磁石
- 6 基体
- 7, 8 タンク
- 9 回転台
- 10 傾斜台
- 12 マイクロストリップライン
- 13 ネットワークアナライザ
- 14 フェライト薄膜
- 15 同軸ケーブル

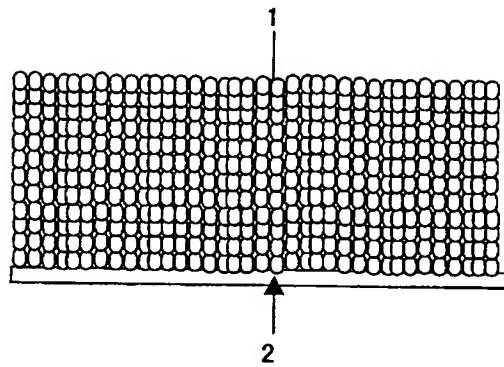
【書類名】 図面

【図 1】

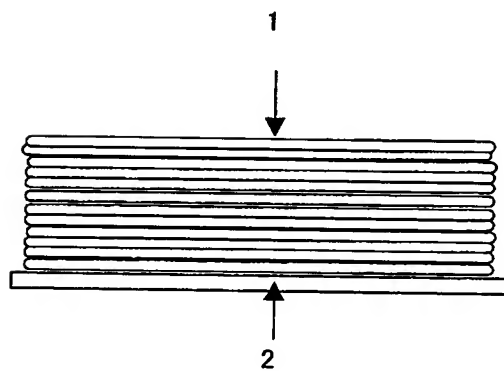
(a)



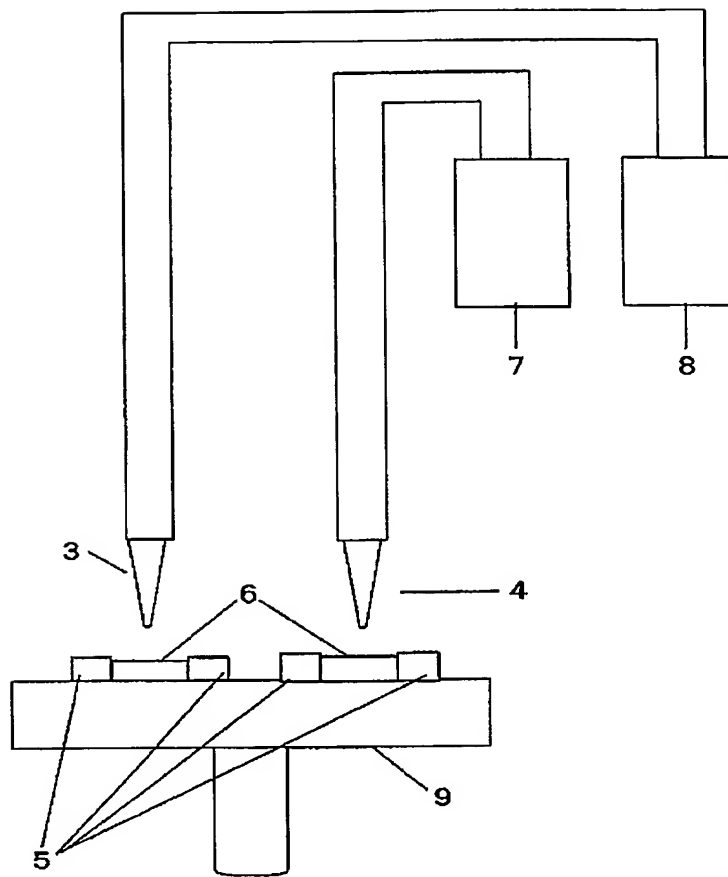
(b)



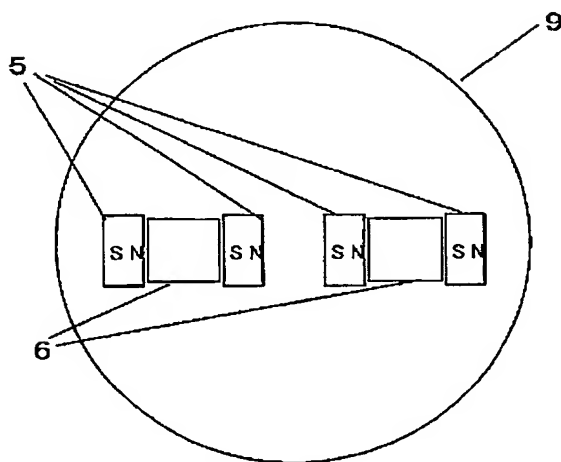
(c)



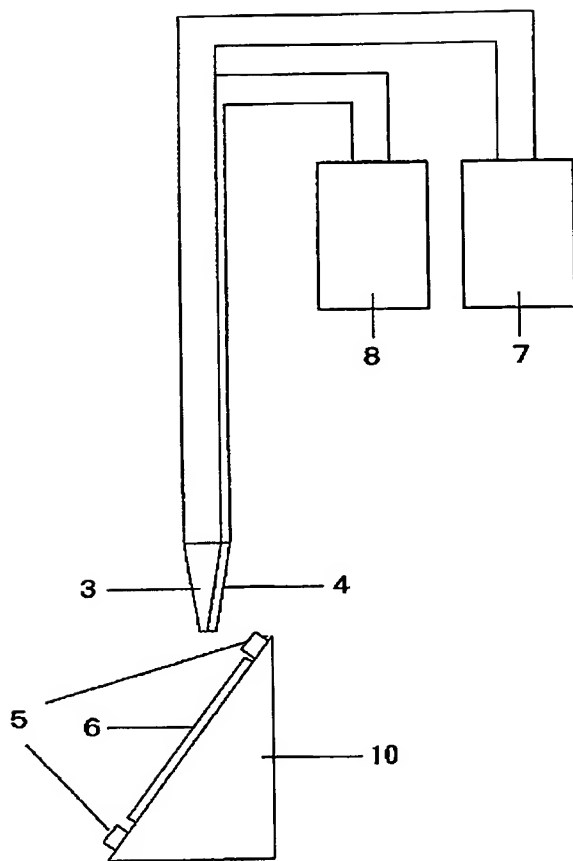
【図 2】



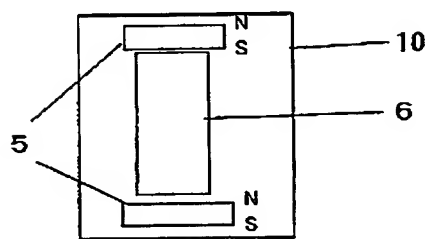
【図 3】



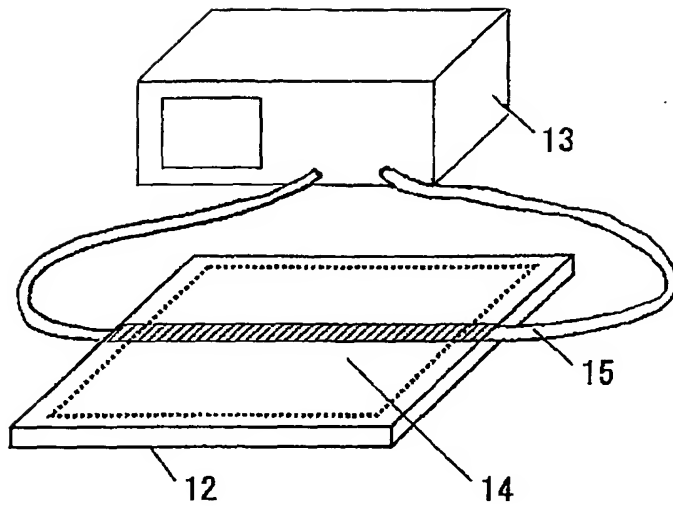
【図 4】



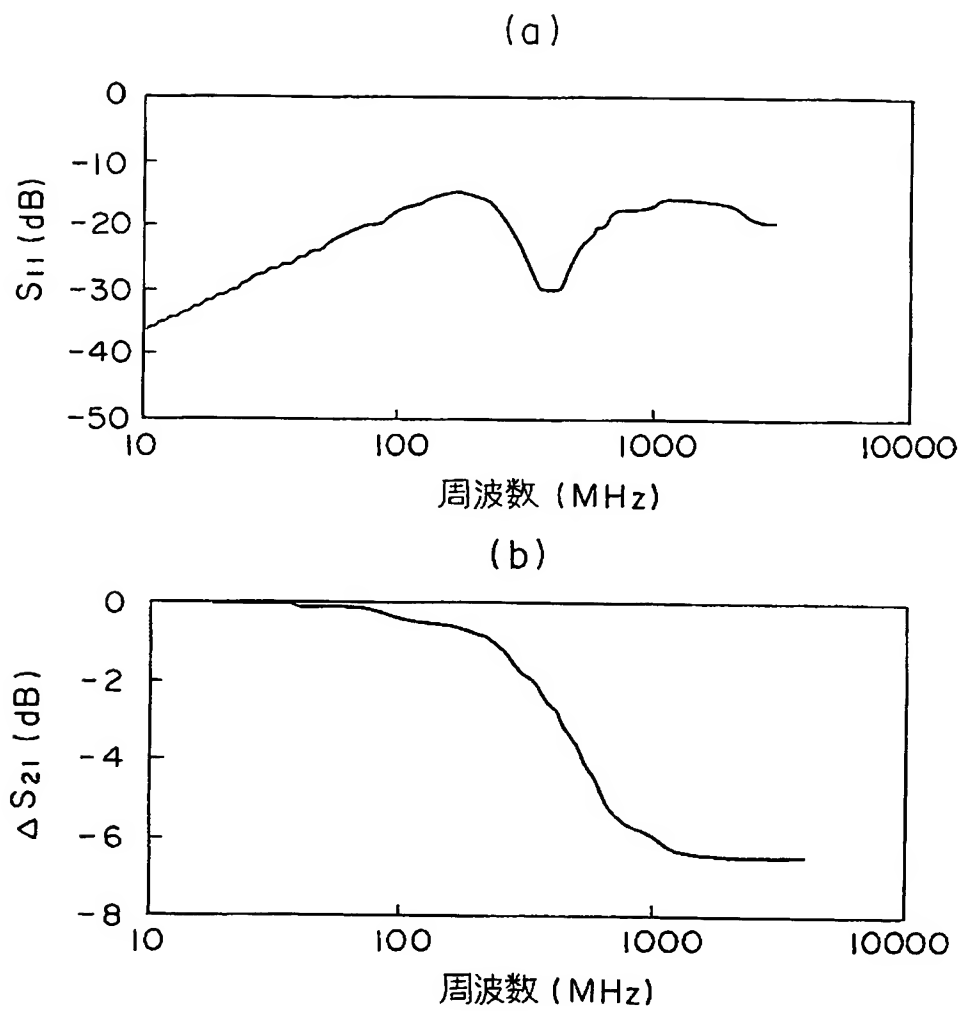
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フェライトメッキ法によって形成されフェライト膜において、懸かる従来の欠点を解消し、生成速度を向上して工業的な生産性を増し、一軸異方性を有する極めて均質で透磁率の大きなフェライト薄膜とその製造方法とそれを用いた電磁雑音抑制体と、その製造方法とを提供すること。

【解決手段】 磁化を有する結晶粒ないしはそれに類する構成要素 1 が規則的に配置されてなるフェライト薄膜であって、前記構成要素 1 が一軸異方性を有するとともに、前記一軸異方性の方向が特定な方向に揃っている。このフェライト薄膜は、磁界の存在下で成膜される。また、電磁雑音抑制体は、フェライト薄膜を備えている。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 6 8 9 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 3 4 2 5 7]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 4 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 宮城県仙台市太白区郡山 6 丁目 7 番 1 号
氏 名 エヌイーシートーキン株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 7 月 9 日
[変更理由] 名称変更
住 所 宮城県仙台市太白区郡山 6 丁目 7 番 1 号
氏 名 N E C トーキン株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 6 8 9 3 2

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[8 9 9 0 0 0 0 1 3]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 9 年 9 月 1 7 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

東 京 都 目 黒 区 大 岡 山 2 - 1 2 - 1

氏 名

財 団 法 人 理 工 学 振 興 会